



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56100354 A**(43) Date of publication of application: **12.08.81**

(51) Int. Cl.

**G01N 27/58
// G01N 33/20**(21) Application number: **54171627**(22) Date of filing: **26.12.79**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**(72) Inventor: **KAWAI KIYOSHI
KOBAYASHI MASARU****(54) OXYGEN SENSOR FOR MOLTEN STEEL****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain an oxygen sensor with improved fitness to molten steel and a short responding time for measuring the amount of dissolved oxygen in molten steel by coating the outer surface of a zirconia solid electrolyte with a mixture of metal oxide powder and an org. binder.

CONSTITUTION: An oxygen concn. cell is formed with a zirconia solid electrolyte to manufacture an oxygen sensor for measuring the amount of dissolved oxygen in molten steel. At this time, the outer surface of the

electrolyte is coated with a mixture of 100pts.wt. metal oxide powder and a 3W25pts.wt. org. binder. Powder of MgO , Al_2O_3 or the like is suitable for use as the metal oxide powder. The substance is easily fitted to molten steel and does not generate oxygen, etc. by burning or decomposition when dipped in molten steel. As the org. binder acrylic resin, butyral resin or the like is desirably used which has high bonding strength and is rapidly decomposed when dipped in molten steel. Thus, the fitness of the electrolyte is improved, resulting in accelerated heat transfer and improved responding speed.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ◎ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
 昭56—100354

⑪ Int. Cl.³
 G 01 N 27/58
 J G 01 N 33/20

特許庁
 特許庁
 特許庁

⑫ 公開 昭和56年(1981)8月12日

発明の教 1
 審査請求 有

(全 4 頁)

⑬ 発明の名称

⑭ 発明者 小林具佐留

⑮ 特 願 昭54—171527

日立市東町四丁目13番1号日立
 化成工業株式会社茨城研究所内

⑯ 出 願 昭54(1979)12月26日

⑰ 出 願 人 日立化成工業株式会社

⑱ 発 明 者 川合 淳

東京都新宿区西新宿2丁目1番
 1号

日立市東町四丁目13番1号日立
 化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

溶媒用酸素センサ

2. 発明の要旨

1. ジルコニア固体電解質を用いた溶媒用酸素
 センサにおいて、ジルコニア固体電解質の外
 表面に金属化合物粉末100重量部より多い有
 機結合剤3〜25重量部からなる混合物を塗
 布してなる溶媒用酸素センサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジルコニア固体電解質を用いて酸素
 濃度を測定し、電解質中の酸素濃度を測定
 する溶媒用酸素センサ(以下単にセンサとする)
 に関するものである。

従来工程において高圧から取り出される鉄鉄
 は、低圧で酸素を吹き込むことにより脱炭が行
 われる。この吹炭工程の必要時期は酸素濃
 度を正確に管理することは、鋼の品質管理上
 極めて重要な問題である。この管理方法として
 従来よりランブリングした試料の酸素量分析は

より酸素量を算出するという間接的方法が採ら
 れている。

しかしながら近年ジルコニア固体電解質の発
 達が進むにつれて酸素濃度を直接に測定する
 コーニャ固体電解質で製作したセンサ素子を電
 解質中に浸漬させて酸素量を電圧として読み
 取る方法が行なわれている。このセンサに要求
 される性能は、(1)溶媒から電解質に侵入しても
 破壊しないこと、(2)応答時間が短く、(3)測定
 精度が高いことである。また形状は第1図の如く示すよう
 に石英、ガラス管等の絶縁管1の一端にジルコニ
 ア固体電解質2を封入したチップ状センサ素子
 あるいは第1図の如く示すようにジルコニア固体
 電解質で封入した管状センサ素子が
 用いられる。従来従来型の構成は第2図に示
 す如くであり、さらに起電力は第3図のよう
 な形状で待たれる。第2図および第3図から明ら
 かのように管状センサ素子を第4図に示す如
 く後に起電力の長方形ピークが現われる。これは
 管状センサ素子内部に酸素を供給するとして述べた

およびその酸化物から得られる平衡酸素分圧が温度によって異なるためである。このため起電力が平衡に達する時間、すなわち応答時間が長くなる。したがって応答時間を短くするには燃焼室5内部までの熱伝達を速くせねばならず、燃焼室4との熱平衡に速く到達させることが必要である。

なお第2図に示される燃焼室5として一般には $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ 或は $\text{NiO} \rightleftharpoons \text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の平衡酸素分圧が利用される。またこの酸素濃度電池の起電力は $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}}$ (但しRは気体定数、Tは燃焼室温度、Pはフラグメント定数、 P_{O_2} は燃焼室の酸素分圧、 P_{O_2} は燃焼室の酸素分圧である)として算出される。然るに上記燃焼室5の平衡酸素分圧は温度によって大幅にその値が変わる。例えば $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ の場合、1300℃における酸素分圧が 7×10^{-17} atmであるのに対し1600℃においては 8×10^{-14} atmとなる。このため上式から算出される起電力は、燃焼室5内部の温度が低いと

-3-

腐食が生じる現象について種々検討した結果、炭素状セリウム系子の外表面に金属酸化物粉体と有機結合剤との混合物を塗布することにより腐食に対して耐性が良くなり、かつ腐食と炭素状セリウム系子すなわちジルコニア固体電解質の間に断絶層が生じないことを見出した。

本発明はジルコニア固体電解質を用いた燃焼用酸素センサにおいて、ジルコニア固体電解質の外表面に金属酸化物粉体100重量部および有機結合剤3〜25重量部からなる塗布物を塗布してなる燃焼用酸素センサに関する。

本発明において金属酸化物粉体には MgO 、 Al_2O_3 等の粉体を使用され、燃焼室にぬれなく、しかも燃焼時に熱伝達、分解等により酸素等の発生しない物質が望ましい、また有機結合剤は接着強度が高く、しかも燃焼中に浸漬した際すみやかに分解するものが望ましくアクリル樹脂、ブチラール樹脂等が使用される。

金属酸化物粉体と有機結合剤との配合割合は金属酸化物粉体100重量部に対し有機結合剤

-5-

量は見掛け上高くなり、最高値に達した後燃焼室5の内部温度が燃焼室4の温度に近するまで起電力が漸次低下していく。したがって炭素状セリウム系子内部の燃焼物質の温度が如何に速く燃焼室4の温度に到達し得るかによってセンサの応答時間が決められる。このことからジルコニア固体電解質の熱伝達を如何に速くするかが、センサ性能上極めて重要な課題である。

一方ジルコニア固体電解質は燃焼室4に対してぬれ性が低く、このため浸漬時に燃焼室4とジルコニア固体電解質からなる炭素状セリウム系子との間に断絶層が生じ熱伝達に遅れがでることから熱平衡に達するのに時間を要するようになる。

本発明はかかる欠点を補つてなされたものであり、その内容とするところはジルコニア固体電解質のぬれ性を改良して熱伝達を早め、応答速度の改良された燃焼用酸素センサを提供することにある。

本発明者は浸漬時に燃焼室とジルコニア固体電解質からなる炭素状セリウム系子との間に断絶

-4-

3〜25重量部とされる。有機結合剤が25重量部を越えると燃焼室中に浸漬した際に熱分解により炭素分が多量に生じ、特に燃焼用酸素センサの燃焼室での測定に悪影響を与える。3重量部未満の場合は接着強度が不十分で本発明の効果が得られない。

金属酸化物粉体と有機結合剤の複合は酸素の移動を阻止するものであってはならず、しかもジルコニア固体電解質の表面に十分な強度で接着していなければならぬ。接着強度が不十分であると燃焼室中に浸漬した際に機械的衝撃、ジルコニア固体電解質との熱膨張の違い等により被膜がはがれ、効果がなくなる。被膜の塗布方法はディップ、スプレー蒸着等の方法で塗布することが望ましい。さらに被膜は、燃焼投入時の瞬時のぬれ性に耐えなければならず、100μm以下で十分である。

以下実施例および比較例により本発明を説明する。

十分に耐熱衝撃性を具備したジルコニア固体

-6-

電解質を用い、 $6\text{mm} \times 4\text{mm} \times 3\text{mm}$ の内径の一端を半球状に封じて袋管状センサ素子を製作する。一方酸化アルミニウム100重量部に対しアクリル樹脂(日立化成工業有限、商標名ヒマロイド)を2、5、10、20、および30重量部秤量し、さらに少量の酢酸ブチルを加えてボールミルで十分混合し、粘糊を被覆材を調整する。次にこの被覆材を前記の袋管状センサ素子の外表面にスプレー蒸着法により $50\mu\text{m}$ の厚みに塗布する。その後にこの袋管状センサ素子内部に導電性物質として金属クロム、酸化クロムを重量比で8:2に混合した粉体を充填を与えながら充満して酸素濃度電池を形成する。このようにして格付酸濃度を約35ppmに調整した1600℃の高温中に浸漬して起電力を測定した。結果は第4図に示す通りである。なお第4図においてイはアクリル樹脂を2重量部添加したもの、ロ、ハ、ニおよびホはアクリル樹脂をそれぞれ5、10、20および30重量部添加したものを示す。このうちロ、ハおよびニは本

-7-

図、第2図は袋管状センサ素子を用いた酸素濃度電池の構成図、第3図は従来の起電力と時間の関係を示すグラフ、第4図は実施例と比較例の起電力と時間の関係を示すグラフである。

符号の説明

- | | |
|-------|--------------|
| 1…絶縁管 | 2…ジルコニア固体電解質 |
| 3…袋管 | 4…電極 |
| 5…標準値 | |

代理人 弁護士 石 林 邦 彦

発明の実施例を示すもので、イおよびホは比較例を示すものである。第4図から明らかなようにロ、ハおよびニのものは応答時間が短くなることが示されるが、有機結合剤の少ないイのものは第3図に示す従来のものより応答時間は短くなったがまだ満足すべく短くはなくしかも浸漬後に極膜の一部が剥離した。また有機結合剤の多いホのものは応答時間は短い平衡起電力が他の場合よりも低目に測定された。

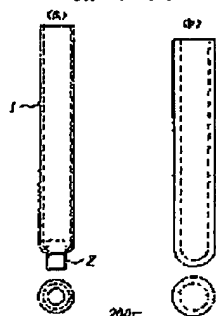
ジルコニア固体電解質の外表面に金属酸化物粉体100重量部および有機結合剤3〜25重量部からなる混合物を塗布すると、焼結とのめれ性が改善され、異常ピークが小さくなり、起電力波形が速く平衡に達するようになり、必然的に応答時間を短くすることができる。

4. 図面の簡単な説明

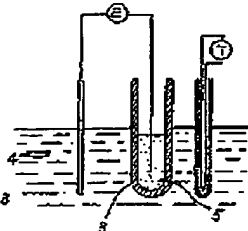
第1図の(イ)は絶縁管内にジルコニア固体電解質を充填したチップ状センサ素子の正面図および底面図、(ロ)はジルコニア固体電解質で袋管を形成した袋管状センサ素子の正面図および底面

-8-

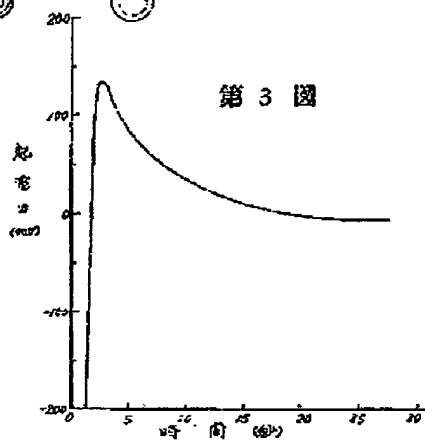
第1図



第2図



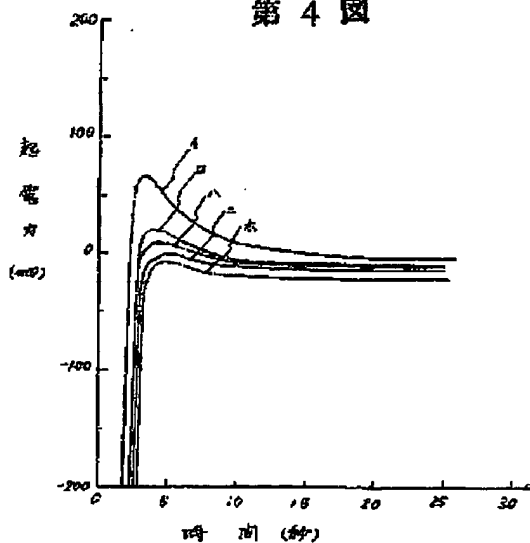
第3図



手続補正書(自発)

昭和56年3月6日

第4図



特許庁長官殿

事件の表示

昭和54年特許第171627号

発明の名称

溶銀尿酸素センサ

補正をする者

その名の氏名

特許出願人

名 氏 1445 日立化成工業株式会社

代理人

〒140
東京都港区麒麟区二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話東京525-2111(大代表)
電 名 (7756) 日立化成工業株式会社

補正の対象

明細書の発明の要旨を説明の欄

補正の内容

1. 本願明細書第6頁第16行に「ぬれ性」とあるのを「ぬれ性」と訂正します。